

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2014
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 678.675

М. А. КОСТЮЧЕНКО, М. М. РЕВЯКО

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 22.04.2014)

Введение. При разработке трудновоспламеняемых полимерных композиций оценка эффективности огнезащитного действия различных добавок проводится по таким показателям, как температура воспламенения, кислородный индекс, реакция на воздействие источников зажигания различной мощности и продолжительности действия. Термогравиметрический анализ полимерной композиции может дать представление о механизме действия того или иного антипирена и дополнить результаты стандартных экспериментальных методик определения горючести [1]. Наряду с физико-механическими испытаниями, термогравиметрический анализ может использоваться для оценки технологической и эксплуатационной пригодности полимерных композиций.

При переработке полиамидов следует учитывать, что в отличие от большинства термопластов они характеризуются резким переходом из твердого состояния в расплав [2]. Кроме того, при слишком высоких температурах текучесть полиамида резко возрастает, что может привести к снижению обратного давления расплава в материальном цилиндре и пульсации расплава на выходе из экструдера. Применение полимеров или сополимеров с более низкой вязкостью и высокой термической стабильностью, а также выбор оптимального состава и количества антипирена является одним из путей решения вышеуказанной проблемы.

Используемые в настоящее время антипирены представлены широким классом соединений, которые предотвращают или подавляют процессы горения путем химического или физического воздействия в газовой либо конденсированной фазе.

По причине снижения объемов использования галогенсодержащих антипиренов, возрос интерес к азотсодержащим антипиренам. Ранее сообщались данные по изучению термической деградации и горения огнезащитных систем на основе полиамида 6 (ПА 6) и добавок различных солей меламина [3]. Уже при введении 15 мас.% меламина в ПА 6 достигается высшая категория стойкости к горению «V-0», согласно методике UL 94. Отмечается, что переработку подобных композиций необходимо вести с осторожностью, так как потеря веса меламина наблюдается в температурном интервале, близком к температурам переработки ПА 6.

В отличие от ПА 6, применение меламина в олефиновых полимерах и сополимерах, которые традиционно добавляются для повышения вязкоупругих характеристик ПА 6 и снижения его текучести, не эффективно. Введение 10 и 20 мас.% меламина в полиэтилен высокого давления (ПЭВД) приводит к снижению энергии активации E_a полученных композиций по сравнению с первичным полимером [4].

Одним из эффективных антипиренов как для ПА 6, так и для олефиновых полимеров является красный фосфор. Из исследований композиций ПА 6 с красным фосфором [5] наблюдаются параллельные тенденции изменения кислородного индекса и индекса закиси азота, что свидетельствует о механизме действия в конденсированной фазе. В случае ПЭВД красный фосфор эффективно работает в газовой и конденсированной фазах [6]. В газовой фазе радикалы, образующиеся при разрыве полимерных цепей красного фосфора, препятствуют свободнорадикально-

му процессу деструкции ПЭВД по механизму радикального захвата. В конденсированной фазе в процессе деструкции красный фосфор дает производные фосфорной кислоты, которые выступают в роли теплоотвода и предотвращают образование продуктов горения.

Материал и методы исследований. Цель данной работы – исследование горючести, деструкции и физико-механических характеристик полиамидных экструзионных композиций и последующая оценка их эксплуатационной и технологической пригодности для переработки методом экструзии в гофрированные трубки.

Исследуемые полимерные композиции представляют собой смесь полимеров, базовым полимером является полиамид 6, выпускаемый ПТК «Химволокно» ОАО «Гродно Азот» по ТУ РБ 500048054.037-2002 с показателем текучести расплава (ПТР) 21,6 г/10 мин. В качестве замедлителя горения используется антипирюющая добавка «АП6-1», представляющая собой смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (меламина) и красного фосфора. В образцах 1–3 в качестве эластифицирующего агента и реологической добавки выступает функционализированный сополимер этилен-1-октена с ПТР 3,5 г/10 мин. Привитые малеиновые группы обеспечивают химическое сродство олефинового сополимера к ПА 6, совместимость полимеров повышается, что приводит к получению более эластичного и высоковязкого материала. В образцах 4–5 в качестве эластифицирующего агента используется ПЭВД, а малеинизированный сополимер играет роль компатибилизатора. В качестве реологической добавки используется модификатор «Паволан», который представляет собой продукт сополимеризации смеси терминальных алкенов и алкадиенов с ангидридами ненасыщенных органических двухосновных кислот. В табл. 1 представлен массовый состав полимерных композиций.

Т а б л и ц а 1. Массовые составы полиамидных композиций

Наименование компонента	Номер образца, мас.%				
	1	2	3	4	5
Полиамид 6	66,5	61,5	56,5	81,8	83,1
Антипирюющая добавка «АП6-1»	17,0	17,0	22,0	8,0	10,0
Сополимер этилен-1-октена (малеинизированный)	15,0	20,0	20,0	1,4	0,8
ПЭВД 15830–020	–	–	–	6,3	3,6
30%-ный концентрат углерода технического	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0
Модифицирующая добавка «Паволан»	–	–	–	0,5	0,5

Образцы полимерных композиций были получены методом высокоскоростной экструзии на двухшнековом экструдере с однонаправленными зацепляющимися шнеками ($L/D=50$), диаметр шнека – 52 мм. Для образцов 1–3 частота вращения шнеков – $7,5 \text{ с}^{-1}$ и температура по зонам экструдера – $255 \div 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$, для образцов 4 и 5 – $6,7 \text{ с}^{-1}$ и $250 \div 265 \text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Стойкость к воздействию небольших источников воспламенения (маломасштабные испытания) оценивалась по показателю «Категория стойкости к горению», согласно ГОСТу 28157–89 (метод Б), на тестовых брусках длиной 125 мм и толщиной 4 мм. ПТР определяли, согласно ГОСТу 11645–73, при температуре $275 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и нагрузке 2,16 кгс, ударная вязкость по Шарпи, согласно ГОСТу 4647–80. Процесс термической деструкции изучен методом термогравиметрического анализа на приборе TGA/DSC1 фирмы «Mettler Toledo» при следующих условиях: скорость нагрева $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, нагрев осуществлялся в диапазоне $30\text{--}500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в токе воздуха с объемным расходом $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Методом ИК-спектроскопии был исследован состав исходного образца и твердого остатка, отобранного на стадии потери 50 % массы исходного образца в процессе термического анализа. Испытания проводили на ИК-Фурье спектрометре Nexus фирмы «Thermo Nicolet» в интервале частот $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение. На термогравиметрической кривой образцов 1–3 наблюдается три ступени потери массы (рис. 1). Первая ступень обусловлена сублимацией меламина, что согласуется с данными [7]. В случае образцов 1–3 сублимация меламина происходит в интервале температур $250\text{--}340 \text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом увеличение содержания антипирена от 17 до 22 мас.% обуславливает протекание термодеструкции полимерной композиции при температурах на $15\text{--}20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже. На второй ступени происходит деструкция самого полимера, при этом процесс про-

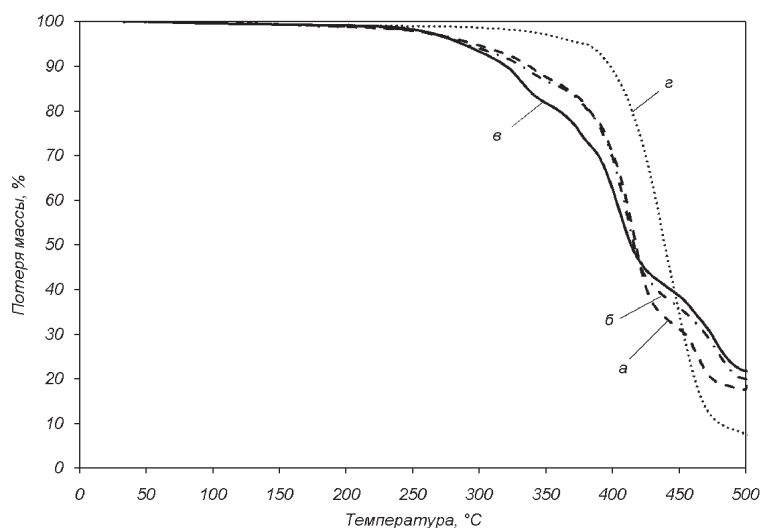


Рис. 1. Термогравиметрические кривые образцов: 1 (а), 2 (б), 3 (в) и ПА 6 (г)

текает при более низкой начальной температуре по сравнению с чистым ПА 6, что говорит о негативном воздействии меламина на термическую стабильность полимера. Третья ступень деструкции обусловлена разложением сополимера этилен-1-октена, что согласуется с данными [8].

Термогравиметрические кривые образцов 4 и 5 схожи с кривой чистого ПА 6 (рис. 2). Степень потери массы меламина слабо выражена, основная потеря массы протекает в интервале температур 350–445 °С. Начальная температура деструкции ПА 6 в композиции 370 °С, что на 10–15 °С выше по сравнению с образцами 1–3. Более высокая термическая стабильность образцов 4 и 5 позволит в дальнейшем вести их переработку в стандартном температурном интервале 230–270 °С, в отличие от образцов 1–3, для которых необходимо создание специальных условий.

При проведении испытаний на горючесть ПА 6 на вертикально закрепленных образцах наблюдается унос пламени с падающими каплями расплава (табл. 2). Для образцов 1–3 добавление 15–20 мас.% полиолефиновой фракции (кислородный индекс ~18 [9]) меняет характер горения: пламя приобретает желто-оранжевый цвет, происходит разбрызгивание горящих капель материала, каплепадение становится более интенсивным. Унос пламени с падающими каплями происходит быстрее и по этой причине суммарное время горения для образца 2 меньше на 19 с, чем для образца 1. При увеличении содержания добавки «АП6-1» до 22 мас.% (образец 3) на поверхности горящего полимера образуется коксоподобный слой, препятствующий каплепадению

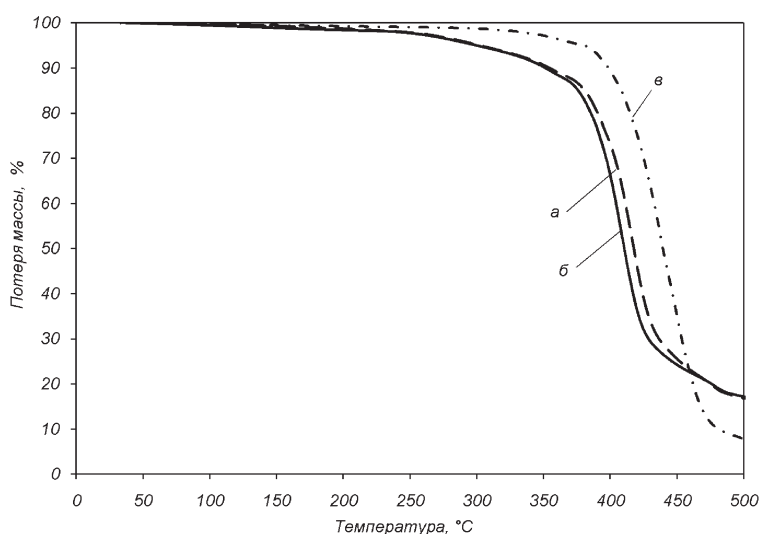


Рис. 2. Термогравиметрические кривые образцов: 4 (а), 5 (б) и ПА 6 (в)

Т а б л и ц а 2. Горючесть и физико-механические показатели полиамидных композиций

Наименование испытуемого материала	ПА 6	Номер образца				
		1	2	3	4	5
Категория стойкости к горению	н. с.	ПВ-2	ПВ-2	ПВ-0	ПВ-2	ПВ-2
$t_{\text{общ}}, \text{с}$	192	90	71	14	93	90
Каплевпадение	Да	Да	Да	Нет	Да	Да
ПТР, г/10 мин	21,6	26,2	15,0	25,1	20,9	26,6
Ударная вязкость, кДж/м ²	н. р.	59	71	40	70	75
$T_{10}\%, ^\circ\text{C}$	398	338	329	321	322	340

П р и м е ч а н и е. $t_{\text{общ}}$ – суммарное время горения серии из пяти образцов; н.с. – не соответствует; н.р. – не разрушается; $T_{10}\%$ – температура потери 10 % массы.

и дальнейшему распространению пламени по поверхности тестового бруска. При испытании образцов 4 и 5 с другим составом компонентов наблюдается менее интенсивное каплевпадение, по этой причине тестовые бруски горят дольше, однако пламя также уносится при падении капли.

Малеинизированный сополимер этилен-1-октена способствует повышению эластичности материала и снижению текучести. Однако высокое содержание антипирена «АП6-1» в образцах 1–3 может привести к технологическим проблемам при переработке по причине относительно низкой температуры начала потери массы меламина. При использовании трехкомпонентной системы «ПЭВД/сополимер/Паволан» полиамидные композиции характеризуются более высокой термической стабильностью, однако имеют и более высокую текучесть, что может привести к пульсации расплава при экструзии трубки.

Исходный образец 5 показал характеристичные полосы поглощения меламина 3469, 3418, 3129, 1437, 1020 и 815 см⁻¹ (рис. 3, спектр *а*). За исключением полос поглощения 2930 и 2858 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями С–Н связей в алифатической цепи ПА 6, остальные характеристичные полосы 3314 см⁻¹ (валентные колебания N–H связей), 1649 см⁻¹ (амид I) и 1550 см⁻¹ (амид II) перекрываются с сильными полосами поглощения меламина. ИК-спектр твердого остатка образца 5 схож с ИК-спектром чистого ПА 6 (рис. 3, спектр *б*). Таким образом, меламина испаряется из полимерной композиции вместе с летучими продуктами деструкции ПА 6. Однако часть меламина остается в твердом остатке, что видно по полосе поглощения 814 см⁻¹, что обусловлено наличием 1,3,5-триазинового кольца. Вероятно, оставшийся в композиции меламина подвергается реакции самоконденсации и аккумулируется в твердом остатке. В твердом остатке обнаружены нитрильные концевые группы (2244 см⁻¹), образованные в ходе дегидратации первичных амидных групп ПА 6. На ИК-спектре твердого остатка появились новые полосы поглощения, характерные для эфиров фосфорной кислоты: 982 см⁻¹ (валентное колебание Р–О связи) и 1078 см⁻¹ (валентное колебание Р–О–С связи).

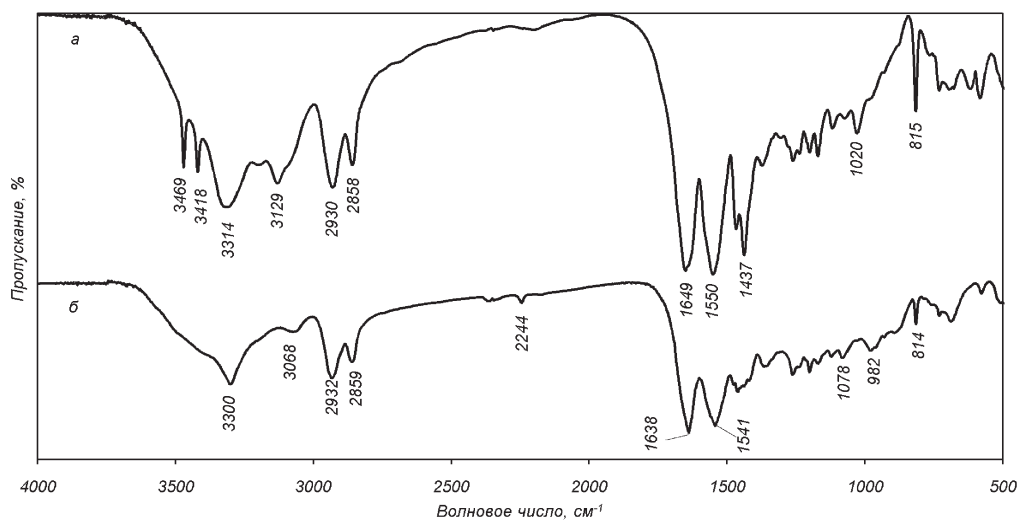


Рис. 3. ИК-спектр образца 5 (*а*) и твердого остатка, полученного при потере 50 % массы образца 5 (*б*)

Заключение. Данные испытаний на горючесть, термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии показывают, что антипирен «АП6-1», состоящий из меламина и красного фосфора, действует одновременно в газовой и конденсированной фазах. Меламин сублимируется из полимерной композиции, снижая концентрацию горючих газов в зоне горения. Радикалы, образующиеся при разрыве полимерных цепей красного фосфора, выборочно реагируют с атомами кислорода ПА 6 с образованием эфиров фосфорной кислоты, что приводит к образованию карбонизированного негорючего слоя на поверхности полимера.

Для проведения производственных испытаний на технологическом оборудовании были выбраны образцы 2 и 5. При переработке образца 2 наблюдалось осаждение компонентов антипирена на формирующих поверхностях экструзионной установки, что приводило к обрыву трубки и увеличению количества отходов. Меньшее содержание антипирена в образце 5 позволило избежать подобной проблемы, текучесть композиции оказалась удовлетворительной для производства гофрированных трубок. Готовые трубки, изготовленные из образцов 2 и 5, соответствуют требованиям по качеству.

Такие лабораторные испытания, как термогравиметрический анализ, испытания на горючесть, определение ПТР дают общую оценку эксплуатационной пригодности материала. Полная оценка технологических свойств материала может быть дана только после проведения испытаний на конкретном оборудовании.

Литература

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 85–87.
2. Нельсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов: Пер. с англ. / Под. ред. А. Я. Малкина. М.: Химия, 1979. С. 185–195.
3. Levchik S. V., Balabanovich A. I., Levchik G. F., Costa L. // Fire and Materials. 1997. Vol. 21. P. 75–83.
4. Shimasaki Ch. et al. // Polymer Degradation and Stability. 1997. Vol. 58. P. 171–180.
5. Levchik S. V., Levchik G. F., Balabanovich A. I., Camino G. and Costa L. // Polymer Degradation and Stability. 1996. Vol. 54. P. 217–222.
6. Peters E. // J. of Applied Polymer Science. 1979. Vol. 24. P. 1457–1464.
7. Weil. E., Choudhary V. // Journal of Fire Sciences. 1995. Vol. 13. P. 104–126.
8. Kumar S., Ramanaiah B. V., Ray A. R. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2006. Vol. 45. P. 1039–1046.
9. Yu L., Wang W., Xiao W. // Polymer Degradation and Stability. 2004. Vol. 86. P. 69–73.

M. A. KOSTSUCHENKO, M. M. REVIKO

THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION AND BURNING OF POLYAMIDE 6 BASED POLYMER COMPOUND

Summary

Mechanism of action for flame-retardant mix of melamine and red phosphorus on oxidative thermal destruction process and combustion of polyamide 6 based polymer compounds has been studied. By thermogravimetry, technological properties of polymer compounds have been estimated.